

009326495

WPI Acc No: 1993-019958/199303

XRAM Acc No: C93-009020

XRFX Acc No: N93-015321

Radiation-sensitive compsn. used as resist for superfine processing -
comprises polymer having acid-decomposable silyl gps.,
radiation-sensitive acid-forming agent and a weakly basic,
nitrogen-contg. cpd.

Patent Assignee: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JAPS)

Inventor: KOBAYASHI E; MIURA T; MURATA M; YUMOTO Y

Number of Countries: 005 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 523957	A1	19930120	EP 92306441	A	19920714	199303 B
JP 5249683	A	19930928	JP 92209404	A	19920715	199343

Priority Applications (No Type Date): JP 91334546 A 19911125; JP 91201178 A 19910717

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 523957	A1	E	23	G03F-007/075	

Designated States (Regional): DE GB IT NL

JP 5249683 A 15 G03F-007/039

Designated States (Regional): DE; GB; IT; NL

Abstract (Basic): EP 523957 A

The compsn. comprises a polymer having acid-decomposable silyl gps., a radiation-sensitive acid-forming agent and a weakly basic, N-contg. cpd. Pref. the polymer has a polystyrene-reduced wt. average molecular wt. of 10,000-300,000. The acid-forming agent is present in an amt. of 0.1-10 pts. wt. per 100 pts. wt. of the polymer, and the basic cpd. is present in an amt. of 0.001-10 pts. wt. per 100 pts. wt. of the polymer.

USE/ADVANTAGE - The compsn. provided is suitable as a resist compsn. useful as superfine processing using radiation including far UV rays, X-rays and charged particle beams. The resist film formed has excellent developability, pattern form, adhesiveness, lithographic process stability and heat resistance, it is not swollen with a developing soln. and has high resolution deg. and high sensitivity.

Dwg. 0/0

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-249683

(43)公開日 平成5年(1993)9月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/004	5 0 3			
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全 15 頁)

(21)出願番号	特願平4-209404	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成4年(1992)7月15日	(72)発明者	村田 誠 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3-201178	(72)発明者	小林 英一 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(32)優先日	平3(1991)7月17日	(72)発明者	勇元 喜次 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 大島 正孝
(31)優先権主張番号	特願平3-334546		
(32)優先日	平3(1991)11月25日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性組成物

(57)【要約】

【構成】 酸分解性シリル基を有するポリマー、感放射線性酸形成剤および弱塩基性含チッ素化合物を含有することを特徴とする感放射線性組成物。

【効果】 現像液による膨潤がなく、現像性、パターン形状、接着性、リソグラフィプロセス安定性、耐熱性などに優れ、高解像度で高感度であり、かつエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子といった様々な放射線源に対応できるレジスト組成物として好適な感放射線性組成物を提供することができる。

* スに好適な微細パターンを得ることが困難である。これらの点を改善するために、様々な放射線源に対して使用可能なシリル基を有するポリマーを含有するパターン形成材料に関する発明がなされた(特開昭60-52845号公報参照)。しかしながら、現像性、パターン形状、接着性、リソグラフィープロセス安定性などが必ずしも充分といえるものではない。すなわち、パターンサイズが $1\mu\text{m}$ より小さい領域において、現像時のスカムや現像残りが生じ(現像性不良)、パターン上部よりも下部が細い、いわゆる逆テーパ状のパターン形状になり(パターン形状不良)、現像時にレジストパターンが剥がれやすい(接着性不良)、放射線照射から放射線照射後の加熱までの時間が変わると感度およびパターン形状が変化する(リソグラフィープロセス安定性不良)などという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、現像液による膨潤がなく、現像性、パターン形状、接着性、リソグラフィプロセス安定性、耐熱性に優れ、高解像度で高感度で様々な放射線源に対応できるレジスト組成物として好適な感放射線性組成物を提供することを目的とする。

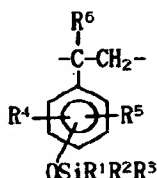
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸分解性シリル基を有するポリマー、感放射線性酸形成剤および弱塩基性含チッ素化合物を含有することを特徴とする感放射線性組成物を提供するものである。本発明において、酸分解性シリル基を有するポリマー（以下「シリル基含有ポリマー」という）としては、例えば下記一般式（I）

【0006】

【化 1】

... (I)



式中、R¹、R²およびR³は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示し、R⁴およびR⁵は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または炭素数1～4のアルキル基を示し、そしてR⁶は水素原子またはメチル基を示す、

原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などを挙げることができる。上記式 (I) で表わされる繰り返し構造単位は、下記式 (II)

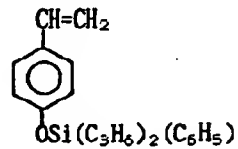
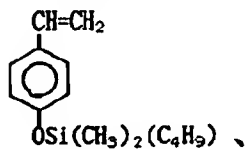
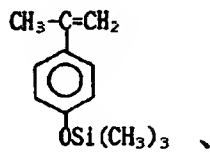
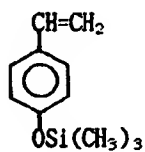
【0008】

【作:2】



式中、 $R^1 \sim R^6$ の定義は上記式(I)に同じである、

【0009】で表わされるモノマーを重合させることに 10* 【0010】
 よって生成される。上記式(II)で表わされるモノマ 【化3】
 ーとしては、例えば *

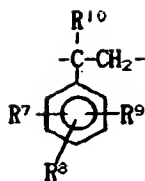


【0011】などを好適なものとして挙げることができる。

【0012】本発明におけるシリル基含有ポリマーは、前記一般式(I)で表わされる繰り返し構造単位のみで構成されていてもよいし、またその他の繰り返し構造単

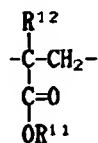
位を含んでいてもよい。このその他の繰り返し単位としては、例えば下記一般式(III)-a、(III)-bおよび(III)-c

【0013】
 【化4】



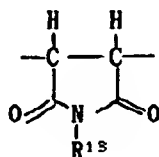
... (III) - a

式中、 R^7 、 R^8 および R^9 は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示し、そして R^{10} は水素原子またはメチル基を示す、



... (III) - b

式中、 R^{11} は炭素数1～4のアルキル基を示し、そして R^{12} は水素原子またはメチル基を示す、



... (III) - c

式中、 R^{13} は水素原子、フェニル基またはヒドロキシフェニル基を示す、

【0014】で表わされる単位を挙げることができる。

【0015】上記式(III) - a中、ハロゲン原子および炭素数1～4のアルキル基としては、上記式(I)について記載したものと同じものを挙げることができる。炭素数1～4のアルコキシ基としては、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基などを好ましいものとして挙げることができる。

【0016】また、上記式(III) - b中の炭素数1～4のアルキル基としても、上記式(I)について例示したものと同じものを挙げることができる。上記式(III) - a、(III) - bおよび(III) - cで表わされる繰り返し単位は、それぞれ下記式(IV) - a、(IV) - bおよび(IV) - c

【0017】

【化5】



式中、 $R^7 \sim R^{10}$ の定義は上記式 (III) - aに同じである、



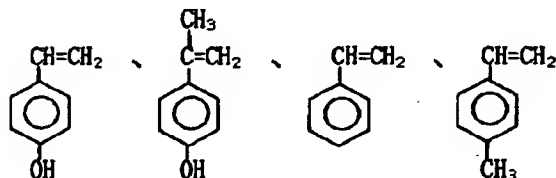
式中、 R^{11} および R^{12} の定義は上記式 (III) - bに同じである、



式中、 R^{13} はの定義は上記式 (III) - cに同じである、

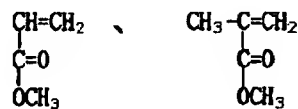
【0018】で表わされるモノマーを重合させることにより生成される。上記式 (IV) - aで表わされるモノマーとしては、例えば

* 【0019】
【化6】



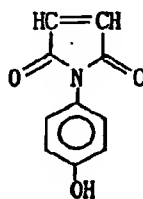
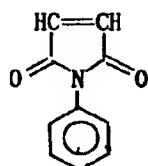
【0020】などで表わされるものを好適なものとして挙げる事ができる。上記式 (IV) - bで表わされるモノマーとしては、例えば

【0021】
【化7】



40

※



※ 【0022】などで表わされる化合物を挙げる事ができる。また、上記式 (IV) - cで表わされるモノマーとしては、例えば

【0023】
【化8】

【0024】などで表わされる化合物を挙げることができる。また、例えば無水マレイン酸、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルアニリン、フマロニトリル、アクリルアミド、アクリロニトリルなどのモノマーのビニル基が開裂した構造に相当する繰返し単位も、上記一般式(III)-a~(III)-cで表わされる繰返し単位と同様に好適であるが、特に一般式(III)-aで表わされる繰返し単位が好ましい。本発明のシリル基含有ポリマーにおける前記一般式(I)で表わされる繰返し構造単位の含有量は、その他の繰返し構造単位により一概に決定できないが、通常、15モル%以上、好ましくは20モル%以上である。15モル%未満では、パターン形成に十分な効用を来さない場合がある。

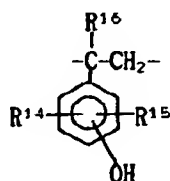
【0025】本発明のシリル基含有ポリマーの好ましい分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下「Mw」という)が10,000~300,000 * 10

* 0、特に好ましくは25,000~150,000である。本発明のシリル基含有ポリマーの合成は、特開昭60-37549号公報に記載されているように、対応するシリル基含有モノマーを重合して得ることもできるし、フェノール性ビニルポリマーにシリル基を導入して得ることもできる。後者の場合、「Macromolecules」1989, 22, 509-516などに記載されているように、対応するモノマーのフェノール性水酸基を、t-ブチル基、アセチル基、t-ブトキシカルボニル基などで保護して重合を行い、その後それらの保護基を加水分解して、フェノール性ビニルポリマーを得る方法が好ましい。

【0026】本発明において、特に好ましいシリル基含有ポリマーは、上記一般式(I)で表わされる繰返し構造単位および下記一般式(V)

【0027】

【化9】



... (V)

式中、R¹⁴およびR¹⁵は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~4のアルキル基を示し、そしてR¹⁶は水素原子またはメチル基を示す、

【0028】で表わされる繰返し構造単位を有し、且つ一般式(I)で表わされる繰返し構造単位および一般式(V)で表わされる繰返し構造単位の比率が20~70:80~30、特に25~60:75~40であり、Mwが25,000~300,000、特に好ましくは25,000~150,000のポリマーである。上記式(V)中、ハロゲン原子および炭素数1~4のアルキル基としては、上記式(I)について記載したものと同一ものを挙げることができる。これらのシリル基含有ポリマーは、単独であるいは混合して用いられる。

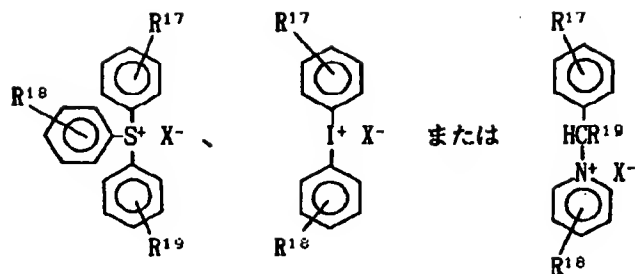
【0029】次に、本発明に使用される感放射線性酸形成剤は、放射線照射により酸を発生する化合物であり、

例えば特開昭60-115932号公報、特開昭60-37549号公報、特開昭60-52845号公報、特開昭63-292128号公報、特開平1-293339号公報などに開示されている化合物、例えば下記①オニウム塩、②ハロゲン含有化合物、③o-キノンジアド化合物、④ニトロベンジル化合物、⑤スルホン酸エステル化合物、⑥スルホン化合物などを例示することができる。

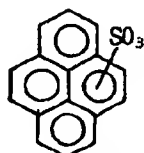
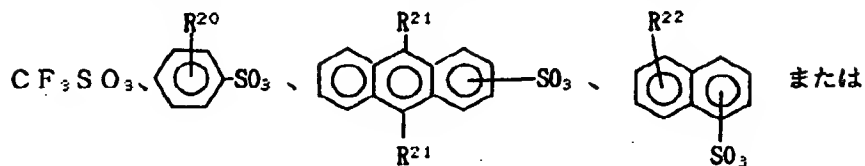
①オニウム塩；下記式で表わされる化合物。

【0030】

【化10】



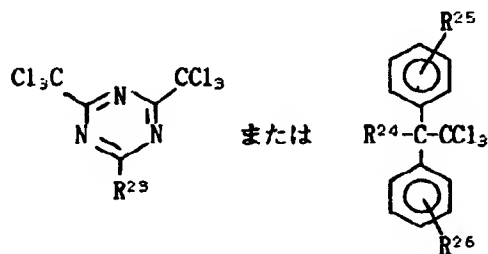
式中、Xは、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、 CF_3CO_2 、 ClO_4 、



であり、

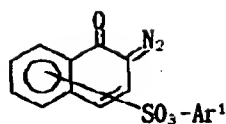
$R^{17} \sim R^{19}$ は、同一または異なり、水素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基であり； R^{20} は水素原子、アミノ基、アニリノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基であり； R^{21} は炭素数1～4のアルコキシ基であり；そして R^{22} は水素原子、アミノ基、アニリノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す、

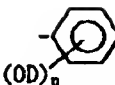
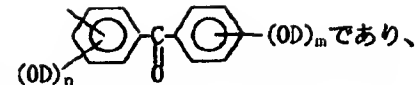
【0031】②ハロゲン含有化合物；下記式で表わされる化合物。 * 【0032】
* 【化11】



式中、 R^{23} はトリクロロメチル基、フェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基またはメトキシナフチル基であり； $R^{24} \sim R^{26}$ は、同一もしくは異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基を示す、

【0033】③オーキノンジアジド化合物；下記式で表わされる化合物。 * 【0034】
50 【化12】


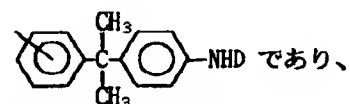


式中、 Ar^1 は、 または  であり、

Dは水素原子またはキノンジアジドスルホニル基を示し、mまたはnは0～3の整数を示す、

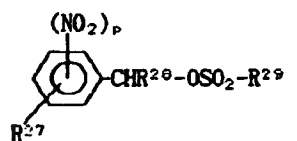
または



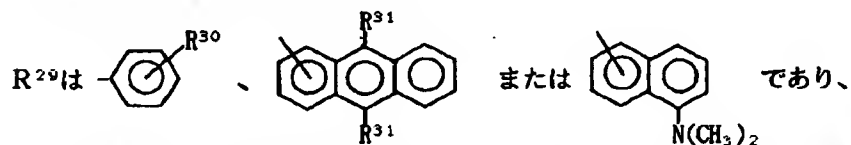
式中、 Ar^2 は、 または  であり、

Dは水素原子またはキノンジアジドスルホニル基を示す、

【0035】④ニトロベンジル化合物；下記式で表わされる化合物。 * 【0036】
* 【化13】



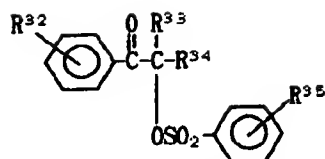
式中、 R^{27} は炭素数1～4のアルキル基であり、pは1～3の整数であり、 R^{28} は水素原子またはメチル基であり、



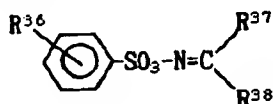
R^{30} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、そして R^{31} は炭素数1～4のアルコキシ基である、

【0037】⑤スルホン酸エステル化合物；下記式で表わされる化合物。

【0038】
【化14】

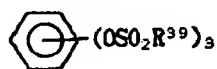


式中、 R^{32} および R^{35} は、同一もしくは異なり、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、 R^{33} および R^{34} は、同一もしくは異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基または置換もしくは非置換の炭素数7～20のアラルキル基である、



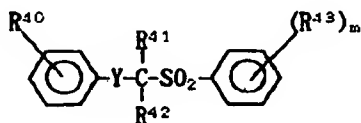
式中、 R^{36} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、 R^{37} および R^{38} は、同一もしくは異なり、炭素数1～4のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基であるか、または R^{37} と R^{38} は互いに結合して環を形成していてもよい、

または



式中、 R^{39} はメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、トリル基、シアノフェニル基、トリクロロフェニル基またはトリフルオロメチルフェニル基を示す、

【0039】⑥スルホン化合物；下記式で表わされる化合物。 * 【0040】
* 【化15】



式中、Yは $\text{C}(=\text{O})$ または $-\text{SO}_2-$ であり、 $R^{40} \sim R^{43}$ は、同一もしくは異なり、炭素数1～4のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数7～20のアラルキル基またはハロゲン原子であり、そしてmは0～3の整数である、

【0041】感放射線性化合物を表わす上記式中、炭素数1～4のアルキル基およびハロゲン原子としては、上記式(I)について記載したものと同一ものを、炭素数1～4のアルコキシ基としては、上記式(III) - a について記載したものと同一ものを挙げることができ

る。置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、アミノフェニル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、アンズリル基、ピレニル基などを好ましいものとして挙げることができる。置換もしくは非置換の炭素数7～20

のアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニル基、アンズリルメチル基などを好ましいものとして挙げることができる。また、キノンジアジドスルホニル基としては、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基および2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基などを好ましいものとして挙げることができる。

【0042】これらの感放射線性酸形成剤のなかでも、オニウム塩が好ましい。就中、好ましい感放射線性酸形成剤は、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 1-ピレニルスルホネート、ジフェニルヨードニウム 4-ジフェニルア *

*ミノスルホネートおよびジフェニルヨードニウム 9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートである。これらの感放射線性酸形成剤は、単独であるいは混合して用いられる。

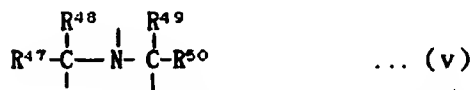
【0043】感放射線性酸形成剤の使用量は、シリル基含有ポリマー100重量部に対し、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。0.1重量部未満では感度が低下する傾向があり、一方20重量部を超えると現像性が悪化する傾向がある。また、本発明に使用される弱塩基性含チッ素化合物としては、下記に示す一般式(i)で示される化合物または一般式(i)~(v)の少なくとも1種の構造を分子内に有する化合物である。

【0044】

【化16】



式中、 R^{44} 、 R^{45} および R^{46} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基、または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{45} と R^{46} は互いに結合して環を形成してもよい、



式中、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} および R^{50} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す、

【0045】上記式(i)および(v)中、炭素数1~6のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えば上記式(i)について例示したものおよびその他のn-ペンチル基、n-ヘキシル基およびシクロヘキシル基を好ましいものとして挙げることができる。

【0046】炭素数1~6のアミノアルキル基としては、アミノエチル基、アミノブチル基、アミノヘキシル基などを好ましいものとして挙げることができる。また、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基としては、ヒ

ドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などを好ましいものとして挙げることができる。炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基としては、感放射線性酸形成剤について記載したものと同一ものを例示することができる。

【0047】上記式(i)で示される化合物の具体例としては、アンモニア、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニ

トロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリジン、ピペリジンなどを挙げることができる。

【0048】上記式(i i)を分子内に有する化合物の具体例としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾールなどを挙げることができる。

【0049】上記式(i i i)を分子内に有する化合物の具体例としては、ピリジン、2-メチルピリジン、4-エチルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四醯酸リボフラビンなどを挙げることができる。

【0050】上記式(i v)を分子内に有する化合物の具体例としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノペンソフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンなどを挙げることができる。

【0051】また、上記式(v)を分子内に有する化合物の具体例としては、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ{[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル] [(1,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン [(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)などを挙げることができる。

【0052】好ましい弱塩基性含チッ素化合物は、上記式(i)で示されるアニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、4-メチルアニリン、ジフェニルアミンおよびピペリジン；上記式(i i)の構造を分子内に有するイミダゾール、およびチアベンダゾール；上記式(i i i)の構造を分子内に有する2-(1-エチルプロピル)ピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミンおよび四醯酸リボフラビン；上記式(i v)の構造を分子内に有する4,4'-ジアミノジフェニルメタン、および4,4'-ジアミノジフェニル

エーテル；および上記式(v)の構造を分子内に有する2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)である。これらの弱塩基性含チッ素化合物は、単独であるいは混合して用いられる。

【0053】弱塩基性含チッ素化合物の使用量は、シリル基含有ポリマー100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部であり、0.001重量部未満ではパターン形状および接着性が悪化する傾向があり、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0054】本発明の組成物は、前記シリル基含有ポリマー、感放射線性酸形成剤および弱塩基性含チッ素化合物を主成分とするが、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば塗布性、現像性を改良するための界面活性剤を挙げることができる。この界面活性剤としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、およびポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートなどのノニオン系界面活性剤；市販品としては、例えばエフトップEF301、同EF303、同EF352〔新秋田化成(株)製〕、メガファックF171、同F173〔大日本インキ(株)製〕、フロラードFC430、FC431〔住友スリーエム(株)製〕、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106〔旭硝子(株)製〕などのフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341〔信越化学工業(株)製〕や、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体であるポリフロ-*No.* 75、*No.* 95〔共栄社油脂化学工業(株)製〕などが用いられる。

【0055】界面活性剤の使用量は、シリル基含有ポリマー、感放射線性酸形成剤および弱塩基性含チッ素化合物100重量部に対し、通常、2重量部以下である。また、その他の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定剤、消泡剤などが挙げられる。本発明の組成物は、シリル基含有ポリマー、感放射線性酸形成剤および弱塩基性含チッ素化合物、さらに必要により配合される各種添加剤を、それぞれ必要量、溶剤に溶解させることによって、例えば固形分濃度が5~50重量%に調製され、通常、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過して使用される。

【0056】この際に使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブ

ロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどを挙げることができる。

【0057】また、これらの溶剤には、必要に応じてベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶剤を添加することもできる。

【0058】本発明の組成物は、上記の溶液の形でシリコンウエハーなどの基板上に塗布し、乾燥することによってレジスト膜を形成する。この場合、基板上への塗布は、回転塗布、流し塗布、ロール塗布などにより行われる。形成されたレジスト膜には、微細パターンを形成するために部分的に放射線が照射される。用いられる放射線は特に制限はなく、例えばエキシマレーザなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線などが、使用される感放射線性酸形成剤の種類に応じて用いられる。

【0059】本発明の組成物においては、レジスト膜のみかけの感度を向上させるために、放射線照射後に加熱を行うことが好適である。この加熱条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類によって異なるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。次いで、行われる現像に使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア

水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロー、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどを溶解したアルカリ性水溶液を使用することができる。

【0060】また、この現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類や界面活性剤を適宜添加したアルカリ性水溶液を現像液として使用することもできる。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、水でリンスし、乾燥する。

【0061】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中、各種の特性は、次のようにして評価した。

現像性

走査型電子顕微鏡を用い、現像後のスカムや現像残りの程度を調べた。

パターン形状

走査型電子顕微鏡を用い、レジストパターンの方形形状断面の下辺長Aと上辺長Bを測定し、 $0.85 \leq B/A \leq 1$ である場合をパターン形状が良好であると判断した。ただし、パターン形状が裾を引いていたり、逆テーパ形状になっている場合は、B/Aが上記範囲に入っていないと不良と判断した。

【0062】接着性

走査型電子顕微鏡を用い、レジストパターンの剥がれの程度を調べた。

Mw

東ソー（株）製、GPCカラム（G2000HXL2本、G3000HXL1本、G4000HXL1本）を用い、流量1.0ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0063】実施例1

ポリ（4-ヒドロキシスチレン）（Mw=25,000）120gを、イミダゾール70gの存在下にジオキサン溶媒中でトリメチルクロロシランと30℃で4時間反応させた。反応生成物を水に滴下して析出したシリル基含有ポリマーを、真空乾燥器にて40℃で一晩乾燥した。得られたポリマーを¹H-NMRで測定した結果、一般式（I）で表わされる繰返し構造単位は55モル%であった。このポリマー20gと9,10-ジオトキシアントラセン-2-スルホン酸ジフェニルヨードニウ

ム塩 1 g および 4-メチルアニリン 0.5 g を 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル 80 g に溶解した後、孔径 0.2 μm のフィルターで濾過して組成物溶液を得た。

【0064】得られた組成物溶液を、シリコンウエハー上にスピンコートした後、90℃で3分間ベーキングを行って、膜厚 1.0 μm のレジスト膜を形成した。形成したレジスト膜に、パターンマスクを密着させて、15 w の低圧水銀灯（波長 = 254 nm）で2分間照射した後、100℃で2分間の放射線照射後バークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で120秒間現像し（露光部分を溶解除去）、次いで水で30秒間リンスした。その結果、0.4 μm のラインアンドスペースのポジ型パターンがパターン形状が良好な状態で解像された。また、現像液による膨潤もなく、現像性および接着性も良好であった。

【0065】実施例2

ポリ（ α -メチル-4-ヒドロキシスチレン）（ $M_w = 40,000$ ）39 g を、イミダゾール 21 g の存在下にジオキサン溶媒中でエチルジメチルクロロシランと30℃で4時間反応させた。反応生成物を水に滴下して析出したシリル基含有ポリマーを、真空乾燥器にて40℃で一晩乾燥した。得られたポリマーを¹H-NMRで測定した結果、一般式（I）で表わされる繰り返し構造単位は45モル%であった。このポリマー20 g とトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1 g および 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 0.05 g を 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル 80 g に溶解した後、0.2 μm のフィルターで濾過して組成物溶液を得た。

【0066】得られた組成物溶液を、シリコンウエハー上にスピンコートした後、90℃で3分間ベーキングを行って、膜厚 1.0 μm のレジスト膜を形成した。形成したレジスト膜に、パターンマスクを密着させて、波長 248 nm の KrF エキシマレーザーを 20 mJ \cdot cm⁻² 照射した後、実施例 1 と同じ方法で放射線照射後バーク、現像およびリンスを行ったところ、0.4 μm のラインアンドスペースのポジ型パターンがパターン形状が良好な状態で解像された。また、現像液による膨潤もなく、現像性および接着性も良好であった。

【0067】実施例3

4-ヒドロキシスチレン（A）と α -メチルスチレン（B）とからなる共重合体〔（A）：（B）（重量比）= 9：1、 $M_w = 25,000$ 〕24 g を、ジオキサン溶媒中でヘキサメチルジシラザンと90℃で4時間反応させた。反応生成物を水に滴下して析出したシリル基含有ポリマーを、真空乾燥器にて40℃で一晩乾燥した。得られたポリマーを¹H-NMRで測定した結果、一般式（I）で表わされる繰り返し構造単位は60モル%であった。このポリマー20 g とトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1 g および 2-（1

エチルプロピル）ピリジン 0.1 g を 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル 80 g に溶解した後、孔径 0.2 μm のフィルターで濾過して組成物溶液を得た。

【0068】得られた組成物溶液を、シリコンウエハー上にスピンコートした後、90℃で3分間ベーキングを行って、膜厚 1.0 μm のレジスト膜を形成した。形成したレジスト膜に、3 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電子線（ビーム径 = 0.25 μm ）で描画した後、実施例 1 と同じ方法で放射線照射後バーク、現像およびリンスを行ったところ、0.4 μm のラインアンドスペースのポジ型パターンがパターン形状が良好な状態で解像された。また、現像液による膨潤もなく、現像性および接着性も良好であった。

【0069】実施例4

実施例 1 と同様にして形成したレジスト膜を用い、該レジスト膜にパターンマスクを密着させ、100 mJ \cdot cm⁻² の X 線を照射した後、実施例 1 と同じ方法で放射線照射後バークおよびリンスを行ったところ、0.5 μm のラインアンドスペースのポジ型パターンがパターン形状が良好な状態で解像された。また、現像液による膨潤もなく、現像性および接着性も良好であった。

【0070】実施例5

実施例 1 で合成したシリル基含有ポリマー 20 g とトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 0.6 g、ニコチン酸アミド 0.05 g を、3-メトキシプロピオン酸メチル 80 g に溶解した後、孔径 0.2 μm のフィルターで濾過して組成物溶液を得た。得られた組成物溶液を、シリコンウエハー上にスピンコートした後、100℃で2分間ベーキングを行って、膜厚 1.0 μm のレジスト膜を形成した。形成したレジスト膜に、ステッパを用いて、波長 248 nm の KrF エキシマレーザーを 60 mJ \cdot cm⁻² 照射した後、90℃で2分間バークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、23℃で現像し、次いで水で30秒間リンスし、形成されたパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、0.28 μm のラインアンドスペースのポジ型パターンがパターン形状が良好な状態で解像された。また、現像液による膨潤もなく、現像性および接着性も良好であった。さらに、露光からバークまでの時間を6時間まで延長しても、パターン形状の変化は認められなかった。

【0071】実施例6

実施例 5 において、ニコチン酸アミド 0.05 g に代えて、チアベンダゾール 0.1 g を用いた以外は、実施例 5 と同様に組成物溶液を調製し、同様にレジストパターンを形成させた。形成されたパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、0.28 μm のラインアンドスペースのポジ型パターンがパターン形状が良好な状態で解像された。また、現像液による膨潤もなく、現像性および接着性も良好であった。

【0072】実施例7

実施例5において、ニコチン酸アミド0.05gに代えて、ジベンゾイルチアミン0.04gを用いた以外は、実施例5と同様に組成物溶液を調製し、同様にレジストパターンを形成させた。形成されたパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、0.28μmのラインアンドスペースのポジ型パターンがパターン形状が良好な状態で解像された。また、現像液による膨潤もなく、現像性および接着性も良好であった。

【0073】実施例8

実施例5において、ニコチン酸アミド0.05gに代えて、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル) (チバガイギー社製、TINUVIN144) 0.1gを用いた以外は、実施例5と同様に組成物溶液を調製し、同様にレジストパターンを形成させた。形成されたパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、0.28μmのラインアンドスペースのポジ型パターンがパターン形状が良好な状態で解像された。また、現像液による膨潤もなく、現像性および接着性も良好であった。

【0074】実施例9

ポリ(4-ヒドロキシスチレン) 54g (0.45mol) をジオキサン300g中に溶解して、ヘキサメチルジシラザンを添加し、還流下6時間反応した。反応終了後、この溶液を水中に滴下し、析出したシリル基含有重合体を真空乾燥器にて40℃で一晩乾燥した。得られたシリル基含有重合体は、 $M_w=65,000$ 、 ^1H-NMR 測定からフェノール性水酸基の65%がトリメチルシリルオキシ基で置換された構造(一般式(I)/一般式(III))=65/35)であった。

【0075】このシリル基含有重合体10g、ジフェニルヨードニウム ジフェニルアミノスルホネート0.4gおよびN,N-ジメチルアニリン0.05gをメチル-3-メトキシプロピオネート31.2gに溶解した後、孔径0.2μmのフィルターで濾過して組成物溶液を得た。得られた組成物溶液を、シリコンウエハー上に塗布した後に、110℃で2分間ベーキングを行い、膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。形成したレジスト膜にパターンマスクを密着させて、波長248nmのKrFエキシマレーザーを30mJ・cm⁻²照射した後、80℃で2分間放射線照射後バークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、25℃にて現像し、次いで水で30秒間リンスした。その結果、0.4μmのラインアンドスペースのポジ型パターンが解像された。このレジストパターン断面はSEM観察によると長形状の形状をしており、またこのレジストパターンを130℃のホットプレート上で2分間加熱したところ、パターン形状の変化は認められなかった。

【0076】実施例10

ポリ(4-ヒドロキシスチレン) 24gをイミダゾール14gの存在下ジオキサン溶媒中でトリメチルクロロシランと30℃にて4時間反応させた。この反応生成物を水に滴下して析出したシリル基含有重合体を、真空乾燥器にて40℃で一晩乾燥した。得られたシリル基含有重合体は、 $M_w=65,000$ 、 ^1H-NMR 測定の結果からフェノール性水酸基の65%がトリメチルシリルオキシ基で置換された構造(一般式(I)/一般式(III))=65/35)であった。

10 【0077】このシリル基含有重合体20g、ジフェニルヨードニウム-9,10-ジオキシアントラセン-2-スルホネート1gおよびイミダゾール0.1gをジエチレングリコールジメチルエーテル80gに溶解した後、0.2μmのフィルターで濾過して組成物溶液を得た。得られた組成物溶液をシリコンウエハー上に塗布した後、90℃で3分間ベーキングを行って膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。

20 【0078】形成したレジスト膜にパターンマスクを密着させて、15wの低圧水銀灯(波長=254nm)で2分間照射した後、100℃で2分間の放射線照射後バークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、次いで水で30秒間リンスした。その結果、0.4μmのラインアンドスペースのポジ型パターンが解像された。このレジストパターン断面はSEM観察によると長形状の形状をしており、またこのレジストパターンを130℃のホットプレート上で2分間加熱したところ、パターン形状の変化は認められなかった。

【0079】実施例11

30 ポリ(α-メチル-ヒドロキシスチレン) 26gをイミダゾール14gの存在下ジオキサン溶媒中でエチルジメチルクロロシランと30℃にて4時間反応させた。この反応生成物を水に滴下して析出したシリル基含有重合体を、真空乾燥器にて40℃で一晩乾燥した。得られたシリル基含有重合体は、 $M_w=50,000$ 、 ^1H-NMR 測定の結果からフェノール性水酸基の60%がエチルジメチルシリルオキシ基で置換された構造(一般式(I)/一般式(III))=60/40)であった。

40 【0080】このシリル基含有重合体20g、ジフェニルヨードニウム ビレニルスルホネート1gおよびピペリジン0.05gを2-ヒドロキシプロピオン酸エチル80gに溶解した後、0.2μmのフィルターで濾過して組成物溶液を得た。得られた組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートした後、90℃で3分間ベーキングを行って膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。形成したレジスト膜にパターンマスクを密着させて、波長248nmのKrFエキシマレーザーを20mJ・cm⁻²照射した後、実施例1と同じ方法で放射線照射後バーク、現像およびリンスを行ったところ、0.4μmのラインアンドスペースのポジ型パターンが解像された。

このレジストパターン断面はSEM観察によると長方形の形状をしており、またこのレジストパターンを130℃のホットプレート上で2分間加熱したところ、パターン形状の変化は認められなかった。

【0081】実施例12

4-ヒドロキシスチレン(A)とスチレン(B)との共重合体(A:B=9:1(モル比))24gをジオキサン溶媒中でヘキサメチルジシラザンと90℃にて4時間反応させた。この反応生成物を水に滴下して析出したシリル基含有重合体を、真空乾燥器にて40℃で一晩乾燥した。得られたシリル基含有重合体は、 $M_w=30,000$ 、 ^1H-NMR 測定の結果からフェノール性水酸基の67%がトリメチルシリルオキシ基で置換された構造(一般式(I)/一般式(III))=67/33)であった。

【0082】このシリル基含有重合体20g、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート1gおよびトリエチルアミン0.07gを2-ヒドロキシプロピオン酸エチル80gに溶解した後、0.2μmのフィルターで濾過して組成物溶液を得た。得られた組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートした後、90℃で3分間ベーキングを行って膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。その後、 $3\mu C \cdot cm^{-2}$ の電子線(ビーム径:0.25μm)で描画した後、実施例1と同じ方法で放射線照射後バーク、現像およびリンスを行った。その結果、0.5μmのラインアンドスペースのポジ型パターンが解像された。このレジストパターン断面はSEM観察によると長方形の形状をしており、またこのレジストパターンを130℃のホットプレート上で2分間加熱したところ、パターン形状の変化は認められ

【0083】比較例1

組成物溶液の調製において、4-メチルアニリンを配合*

*しない以外は、実施例1と同様にして組成物溶液を調製し、この組成物溶液を用いて、実施例1と同様にして評価したところ、0.4μmのラインアンドスペースのポジ型パターンは、逆テーパー状(B/A=3)となり、5本のラインのうち、2本に剥がれが認められた。

【0084】比較例2

組成物溶液の調製において、4,4'-ジアミノジフェニルメタンを配合しない以外は、実施例2と同様にして組成物溶液を調製し、この組成物溶液を用いて実施例2と同様にして評価したところ、0.4μmのラインアンドスペースのポジ型パターンは逆テーパー状(B/A=2)となり、5本のうち1本に剥がれが認められ、また現像残りが観察された。

【0085】比較例3

組成物溶液の調製において、ニコチン酸アミドを配合しない以外は、実施例5と同様にして組成物溶液を調製し、この組成物溶液を用いて実施例5と同様に評価したところ、 $5mJ \cdot cm^{-2}$ 照射した場合に0.35μmのラインアンドスペースパターンが解像されたが、パターン上部において底が張り出すような形状であった。また、露光から露光後バークまでの間隔を6時間とした場合には、表面に不溶層が形成し、パターンを解像することができなかった。

【0086】

【発明の効果】本発明の感放射線性組成物は、現像液による膨潤がなく、現像性、パターン形状、接着性、リソグラフィープロセス安定性、耐熱性に優れ、高解像度で高感度であり、かつエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子といった様々な放射線源に対応できる集積回路製造用レジスト組成物として好適な感放射線性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 三浦 孝夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内